

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



LE BUREAU INTERNATIONAL DE PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE EST LE SEUL BUREAU NATIONAL DES BREVETS QUI A LE DROIT DE DÉPOSER DES BREVETS EN SON NOM PROPRE

(43) Date de la publication internationale  
2 août 2001 (02.08.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 01/55029 A1

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
C01B 13/36, C01F 17/00, C01G 25/00

CHING, Jean-Yves [FR/FR]; 15, rue Suzanne, F-95600  
Eaubonne (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR01/00235

(74) Mandataire : DUBRUC, Philippe; Rhodia Services, 40,  
rue de la Haie-Coq, F-93306 Aubervilliers (FR).

(22) Date de dépôt international :  
25 janvier 2001 (25.01.2001)

(81) États désignés (national) : AU, BR, CA, CN, JP, KR, MX,  
NO, RU, US, ZA.

(25) Langue de dépôt : français

(84) États désignés (régional) : brevet européen (AT, BE, CH,  
CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,  
SE, TR).

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
00/01001 26 janvier 2000 (26.01.2000) FR

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale  
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des  
revendications, sera republiée si des modifications sont  
reçues

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : RHO-  
DIA TERRES RARES [FR/FR]; Z.I., 26, rue Chef de  
Baie, F-17041 La Rochelle (FR).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : CHANE-

(54) Title: AQUEOUS COLLOIDAL DISPERSION OF A CERIUM COMPOUND AND AT LEAST ANOTHER ELEMENT SE-  
LECTED AMONG RARE EARTHS, TRANSITION METALS, ALUMINIUM, GALLIUM AND ZIRCONIUM, PREPARATION  
METHOD AND USE

(54) Titre : DISPERSION COLLOÏDALE AQUEUSE D'UN COMPOSÉ DE CERIUM ET D'AU MOINS UN AUTRE ELE-  
MENT CHOISI PARMI LES TERRES RARES, DES MÉTAUX DE TRANSITION, L'ALUMINIUM, LE GALLIUM ET LE ZIR-  
CONIUM, PROCÉDE DE PRÉPARATION ET UTILISATION

(57) Abstract: The invention concerns an aqueous colloidal dispersion of a cerium compound and at least another element M se-  
lected among rare earths other than cerium, titanium, vanadium, chlorine, manganese, iron, cobalt, nickel, copper, zinc, aluminium,  
gallium and zirconium. Said dispersion is characterised in that it exhibits conductivity not more than 5mS/cm. The method for  
obtaining it consists in reacting with a base a mixture of at least a cerium salt and at least a salt of said element M in the presence of  
an acid in an amount such that the atomic ratio  $H^+/(Ce+M)$  is greater than 0.1, then in redispersing in water the precipitate derived  
from the previous reaction. Said dispersions can be used in catalysis, for lubrication, in ceramics and as anti-corrosive agents.

(57) Abrégé : L'invention concerne une dispersion colloïdale aqueuse d'un composé de cérium et d'au moins un autre élément M  
choisi parmi les terres rares autres que le cérium; le titane, le vanadium, le chlore, le manganèse, le fer, le cobalt, le nickel, le cuivre,  
le zinc, l'aluminium, le gallium et le zirconium. Cette dispersion est caractérisée en ce qu'elle présente une conductivité d'au plus  
5mS/cm. Elle est obtenue par un procédé dans lequel on fait réagir avec une base un mélange d'au moins un sel de cérium avec au  
moins un sel d'un élément M précité et en présence d'un acide en quantité telle que le rapport atomique  $H^+/(Ce+M)$  soit supérieur  
à 0,1, puis on redisperse dans l'eau le précipité issu de la réaction précédente. Les dispersions de ce type peuvent être utilisées en  
catalyse, en lubrification, dans les céramiques, dans la fabrication de composés luminescents, dans la cosmétique et en tant qu'agents  
d'anticorrosion.

WO 01/55029 A1

**DISPERSION COLLOÏDALE AQUEUSE D'UN COMPOSE DE CERIUM ET  
D'AU MOINS UN AUTRE ELEMENT CHOISI PARMI LES TERRES RARES,  
DES METAUX DE TRANSITION, L'ALUMINIUM, LE GALLIUM ET LE ZIRCONIUM,  
PROCEDE DE PREPARATION ET UTILISATION**

5

**RHODIA TERRES RARES**

La présente invention concerne une dispersion colloïdale aqueuse d'un composé de cérium et d'au moins un autre élément choisi parmi les terres rares autres que le cérium; le titane, le vanadium, le chrome, le manganèse, le fer, le cobalt, le nickel, le cuivre, le zinc, l'aluminium, le gallium et le zirconium.

Les sols de cérium, tout particulièrement les sols de cérium tétravalent, sont bien connus. Par ailleurs, les sols de cérium en combinaison avec un autre élément peuvent présenter un grand intérêt par exemple pour des applications en cosmétique ou dans le domaine des luminophores, et notamment ceux susceptibles de contenir du cérium trivalent. Cependant, dans ces applications, on a besoin de sols qui sont concentrés et qui sont purs.

L'objet de l'invention est de résoudre de telles difficultés et donc d'obtenir des sols concentrés et purs, susceptibles notamment de contenir du cérium trivalent.

L'invention concerne donc une dispersion colloïdale aqueuse d'un composé de cérium et d'au moins un autre élément choisi parmi les terres rares autres que le cérium; le titane, le vanadium, le chrome, le manganèse, le fer, le cobalt, le nickel, le cuivre, le zinc, l'aluminium, le gallium et le zirconium, caractérisée en ce qu'elle présente une conductivité d'au plus 5mS/cm.

L'invention concerne aussi un procédé de préparation d'une telle dispersion colloïdale qui est caractérisé en ce qu'on fait réagir avec une base un mélange d'au moins un sel de cérium avec au moins un sel d'un élément M précité et en présence d'un acide en quantité telle que le rapport atomique  $H^+/(Ce+M)$  soit supérieur à 0,1, puis on redisperse dans l'eau le précipité issu de la réaction précédente.

D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention apparaîtront encore plus complètement à la lecture de la description qui va suivre, ainsi que des divers exemples concrets mais non limitatifs destinés à l'illustrer.

Pour la suite de la description, l'expression dispersion colloïdale ou sol d'un composé de cérium et d'un autre élément précité désigne tout système constitué de fines particules solides de dimensions colloïdales à base d'oxyde et/ou d'oxyde hydraté (hydroxyde) de cérium et de l'autre élément, en suspension dans une phase liquide aqueuse, lesdites espèces pouvant en outre, éventuellement, contenir des quantités résiduelles d'ions liés ou adsorbés tels que par exemple des acétates, des citrates, des

aqueuse, lesdites espèces pouvant en outre, éventuellement, contenir des quantités résiduelles d'ions liés ou adsorbés tels que par exemple des acétates, des citrates, des nitrates, des chlorures ou des ammoniums. Le pourcentage d'ions liés X ou éventuellement X+Y, exprimé en rapport molaire X/Ce ou (X+Y)/Ce peut varier par exemple entre 0,01 et 1,5, plus particulièrement entre 0,01 et 1. On notera que dans de telles dispersions, le cérium et l'autre élément peuvent se trouver soit totalement sous la forme de colloïdes, soit simultanément sous la forme d'ions ou de poly-ions et sous la forme de colloïdes.

Par terre rare on entend les éléments du groupe constitué par l'yttrium et les éléments de la classification périodique de numéro atomique compris inclusivement entre 57 et 71.

Une première caractéristique de la dispersion de l'invention est sa pureté. Cette pureté est mesurée par la conductivité de la dispersion. Cette conductivité est d'au plus 5mS/cm. Elle peut être inférieure à cette valeur et ainsi être d'au plus 2mS/cm et de préférence d'au plus 1mS/cm. Plus particulièrement, elle peut être inférieure à 0,3mS/cm.

Selon une autre caractéristique, la dispersion de l'invention présente une concentration d'au moins 50g/l. Cette concentration est exprimée en oxyde et prenant en compte la somme des oxydes de cérium et de l'autre ou des autres éléments précités. Cette concentration peut être plus particulièrement d'au moins 80g/l.

Une autre caractéristique de la dispersion est qu'elle peut contenir du cérium à l'état d'oxydation III. Dans ce cas, le taux de cérium III est généralement d'au plus 50%. Il est exprimé ici et pour l'ensemble de la description par le rapport atomique CeIII/Ce total. Le taux de cérium III peut être plus particulièrement d'au plus 35%. Par ailleurs, il est de préférence d'au moins 0,5%.

Les dispersions de l'invention sont particulièrement pures en anions nitrates. Plus précisément, la teneur en anions nitrates des dispersions, mesurée par la teneur en anions nitrates en poids des particules colloïdales est inférieure à 80ppm. Les dispersions de l'invention sont pures aussi en ce qui concerne leur teneur en ions chlorures.

La quantité d'élément M est généralement d'au plus 50%, cette quantité étant exprimé par le rapport moles d'élément M/somme des moles d'élément M et de cérium. L'élément M peut être présent sous différents états d'oxydation. L'invention s'applique bien entendu aux dispersions contenant plusieurs éléments M.

Les dispersions de l'invention peuvent présenter en outre un pH élevé, par exemple compris entre 5 et 8. Ces valeurs de pH, voisines de la neutralité, permettent des applications intéressantes des dispersions de l'invention.

Les particules colloïdales qui constituent les sols de l'invention sont fines. Ainsi, elles peuvent présenter un diamètre moyen qui peut être compris notamment entre 2 et 6nm. Ce diamètre est déterminé par comptage photométrique à partir d'une analyse par METHR (Microscopie Electronique par Transmission à Haute Résolution).

5 Le procédé de préparation des dispersions de l'invention va maintenant être décrit.

Ce procédé comprend une première étape dans laquelle on fait réagir avec une base un mélange d'au moins un sel de cérium avec au moins un sel d'un élément M. On peut partir notamment d'un sel de cérium III ou d'un mélange comprenant un sel de cérium IV en plus du sel de cérium III.

10 Comme base, on peut utiliser notamment les produits du type hydroxyde. On peut citer les hydroxydes d'alcalins ou d'alcalino-terreux et l'ammoniaque. On peut aussi utiliser les amines secondaires, tertiaires ou quaternaires. Toutefois, les amines et l'ammoniaque peuvent être préférés dans la mesure où ils diminuent les risques de pollution par les cations alcalins ou alcalino terreux. On peut aussi mentionner l'urée.

15 Comme sels de cérium III, on peut utiliser plus particulièrement l'acétate, le chlorure ou le nitrate de cérium III ainsi que des mélanges de ces sels comme des mixtes acétate/chlorure. Pour le cérium IV, on peut utiliser le nitrate de cérium IV et pour les autres éléments les chlorures et les nitrates notamment. On peut utiliser des sels du même type pour le ou les autres éléments M.

Selon une caractéristique spécifique du procédé de l'invention, la réaction du sel de cérium avec la base se fait en présence d'un acide.

25 Comme acides susceptibles d'être utilisés, on peut mentionner les acides minéraux et plus particulièrement ceux correspondant aux sels de cérium, notamment de cérium III, utilisés dans la réaction. On peut ainsi citer notamment l'acide acétique, l'acide nitrique ou l'acide chlorhydrique.

Il faut noter que l'acide peut aussi être apporté par la solution d'un sel dans laquelle il est incorporé. Par exemple, on peut utiliser comme solution de départ une solution de chlorure de titane acide comme  $\text{TiOCl}_2, 2\text{HCl}$ .

30 La quantité d'acide présent ou mis en œuvre lors de la réaction est telle que le rapport atomique  $\text{H}^+ / (\text{Ce} + \text{M})$  soit supérieur à 0,1, de préférence 0,25.

La réaction de la base avec les sels peut se faire en continu, on entend par là une addition simultanée des réactifs dans le milieu réactionnel.

35 Le pH du milieu réactionnel est habituellement compris entre 7,5 et 9,5. On peut travailler dans des conditions telles que le pH du milieu réactionnel soit maintenu constant pendant la réaction.

On obtient à l'issue de la réaction précitée un précipité. Ce précipité peut être séparé du milieu liquide par tout procédé connu par exemple par centrifugation. Le

précipité ainsi obtenu peut ensuite être remis en suspension dans l'eau de manière à donner la dispersion de l'invention. La concentration en cérium dans la dispersion ainsi obtenue est généralement comprise entre 0,005M et 2M de préférence entre 0,05M et 0,25 M.

5       Avantageusement, le précipité issu de la réaction peut être lavé. Ce lavage peut se faire en remettant dans l'eau le précipité puis, après agitation, en séparant le solide du milieu liquide par centrifugation par exemple. Cette opération peut être répétée plusieurs fois si nécessaire.

10       Selon une variante de l'invention, la dispersion obtenue après remise en suspension dans l'eau peut être purifiée et/ou concentrée par ultrafiltration.

Le lavage et l'ultrafiltration peuvent se faire sous air ou dans une atmosphère d'air et d'azote ou encore sous azote. L'atmosphère sous laquelle se déroulent ces opérations joue un rôle dans la transformation du cérium III en cérium IV.

15       Après la remise en suspension dans l'eau et après l'éventuelle étape de lavage et, de préférence, avant l'étape de concentration si une concentration est mise en œuvre, il peut être avantageux de réaliser une oxydation de la dispersion; on améliore ainsi la stabilité de la dispersion. Ce traitement oxydant peut se faire de deux manières par exemple.

20       Une première manière consiste à maintenir la dispersion sous agitation et sous air, et ceci pendant une durée qui peut varier de 3 à 20 heures par exemple. La seconde manière consiste à ajouter de l'eau oxygénée à la dispersion. La quantité d'eau oxygénée ajoutée est réglée de manière à obtenir dans la dispersion finale le rapport  $Ce^{III}/Ce$  total donné plus haut. Cette oxydation avec addition d'eau oxygénée est réalisée de préférence après une agitation sous air de la dispersion pour une durée supérieure à 2 heures. La durée de l'addition d'eau oxygénée peut être comprise entre 30 mn et 6 heures.

30       Les dispersions de l'invention peuvent être utilisées dans de nombreuses applications. On peut citer la catalyse notamment pour post combustion automobile, dans ce cas les dispersions sont utilisées dans la préparation de catalyseur. Les dispersions peuvent aussi être employées pour la lubrification, dans les céramiques, la fabrication de composés luminophores, dans la cosmétique et dans ce cas elles peuvent rentrer dans la préparation de compositions cosmétiques notamment dans la préparation de crèmes anti-UV. Elles peuvent être utilisées sur un substrat en tant qu'agents d'anticorrosion.

35       Des exemples vont maintenant être donnés. Dans ces exemples, la conductivité est mesurée à l'aide d'un conductimètre METROHM 660 CONDUCTOMETER équipé d'une cellule de conductivité TACUSSEL XE100. Les teneurs en  $Ce^{III}$  sont données comme indiqué précédemment (rapport atomique  $Ce^{III}/Ce$  total).

**EXEMPLE 1**

Cet exemple concerne une dispersion colloïdale aqueuse de particules nanométriques de cérium et de titane à pH voisin de la neutralité. On additionne sous agitation 562,8 g de  $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3$  à 49,3% en  $\text{CeO}_2$  (soit 1,6 moles de Ce) et 125 g de  $\text{TiOCl}_2 \cdot 2\text{HCl}$  à 3,19 mole/Kg de densité 1,56 (soit 0,4 moles en  $\text{TiO}_2$ ). On complète à 3000ml par de l'eau déminéralisée. Le rapport molaire  $\text{H}^+ / (\text{Ce} + \text{Ti})$  est de 0,4.

La précipitation du solide est réalisée dans un montage en continu comprenant :

- un réacteur d'un litre équipé d'un agitateur à pales, réglé à 400 t/mn avec un pied de cuve de 0,5 l et d'une électrode de contrôle;

- deux flacons d'alimentation contenant d'une part, la solution de sels de cérium précédemment décrite et d'autre part, une solution d'ammoniaque 3 N.

Le débit de la solution d'acétate de cérium et de  $\text{TiOCl}_2$  est fixée à environ 600ml/h et le débit de la solution d'ammoniaque est de 340ml/h. Ainsi, 2880ml du mélange de sels de cérium et de titane et 1630ml d'ammoniaque 3 N ont été ajoutés en 288 mn.

Le pH du milieu réactionnel est de 8,5 pendant toute la durée de la réaction.

On mesure un rendement de précipitation en Ce+Ti de 47%.

On obtient un précipité que l'on sépare par centrifugation.

Par calcination à 1000°C, on mesure que le précipité contient 15% d'oxyde de cérium et de titane.

Le précipité est dispersée par addition d'eau déminéralisée pour obtenir une dispersion à 0,12 M en Ce+Ti. On met sous agitation 15 mn. On centrifuge de nouveau. Deux opérations successives sont ainsi réalisées. La teneur en cérium III de la dispersion est de 60%. La dispersion est ensuite mise sous agitation sous atmosphère d'air, une nuit. A l'issue de ce traitement, la teneur en cérium III de la dispersion est de 6,5%, la teneur en cérium total est de 17,2g/l.

100ml de la dispersion à 0,1M en Ce+Ti sont dilués à 300ml par de l'eau déminéralisée. Par ultrafiltration sur des membranes 3 KD, on concentre jusqu'à 100ml. Trois ultrafiltrations sont ainsi réalisées. A la dernière ultrafiltration, on concentre jusqu'à obtenir une dispersion concentrée de concentration 5,7% en oxyde de cérium et de titane. Le pH est de 5,4 et la conductivité de 1,4mS/cm. La concentration en nitrate de la dispersion colloïdale est inférieure à 80 ppm. Par cryométrie MET, on observe des particules nanométriques de taille d'environ 3 à 4 nm.

La dispersion obtenue est stable au moins 6 mois.

## EXEMPLE 2

Cet exemple concerne une dispersion colloïdale aqueuse de particules nanométriques de cérium et de fer à pH neutre.

On additionne sous agitation dans un bécher 307g de solution de nitrate de cérium (III) à 3M/l en  $\text{Ce}^{3+}$ , de densité 1,715 et à  $\text{H}^+ = 0,01$  (soit 0,537 mole  $\text{Ce}^{3+}$ ), puis 194,5g de solution de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$  à  $\text{Ce}^{4+} = 1,325\text{M/l}$ ,  $\text{H}^+ = 0,7\text{ N}$ , de densité 1,44 (soit 0,179 moles  $\text{Ce}^{4+}$ ), puis 73,8 g de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  à 98% (soit 0,18 mole), préalablement dissous dans un volume total de 358ml (solution à pH 1), puis 32,2 g d'acide acétique concentré Prolabo (soit 0,54 mole de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). On complète à 2000ml par de l'eau déminéralisée. L'ensemble est mis sous agitation jusqu'à obtention d'une solution limpide à l'œil. Le mélange obtenu présente alors une concentration d'environ 0,45 M en cérium et fer.

La précipitation du solide est réalisée dans le montage en continu décrit à l'exemple 1.

Ainsi, 2000ml de la solution de sel de cérium et de fer et 800ml d'ammoniaque 3 N ont été additionnés en 240 mn.

La dispersion colloïdale obtenue après redispersion sous air du précipité est lavée par ultrafiltration par de l'eau déminéralisée préalablement ajustée à pH 7,5 puis concentrée par ultrafiltration jusqu'à obtenir une dispersion concentrée de concentration 10,5% en oxyde de cérium et de fer.

On obtient ainsi une dispersion colloïdale stable au moins 6 mois vis à vis de la décantation.

## EXEMPLE 3

Cet exemple concerne une dispersion colloïdale aqueuse de particules nanométriques de cérium et de lanthane à pH voisin de la neutralité.

On additionne sous agitation dans un bécher 512 g d'acétate de cérium à 49,3% en  $\text{CeO}_2$ , 208cm<sup>3</sup> d'acide acétique concentré et on complète à 3000ml par de l'eau déminéralisée.

A 2500ml de cette solution d'acétate de Ce(III) contenant 1,225mole de Ce, on ajoute 500cm<sup>3</sup> d'une solution d'acétate de La(III) à 0,57M en La soit 0,285 mole de La. Le rapport molaire  $\text{H}^+ / (\text{Ce} + \text{La})$  est de 2,0.

La précipitation du solide est réalisée dans le montage en continu décrit à l'exemple 1.

Ainsi, 2670ml de la solution d'acétate de cérium-lanthane et 1971ml d'ammoniaque 3 N ont été ajoutés en 267mn.

Le pH du milieu réactionnel est de 8,5 pendant toute la durée de la réaction.

On mesure un rendement de précipitation en Ce+La de 85 %.

On obtient un précipité que l'on sépare par centrifugation.

Par calcination à 1000°C, le précipité est évalué à 21% en oxyde de cérium et de lanthane.

Le précipité est dispersé par addition d'eau déminéralisée pour obtenir une dispersion à 0,15M en Ce+La. On met sous agitation 15 mn. On centrifuge de nouveau. Deux opérations successives sont ainsi réalisées. La teneur en cérium III de la dispersion est de 60%. La dispersion est ensuite mise sous agitation sous atmosphère d'air, une nuit. A l'issue de ce traitement, la teneur en cérium III de la dispersion est de 5%.

100ml de la dispersion à 0,15 M en Ce+La sont dilués à 300ml par de l'eau déminéralisée. Par ultrafiltration sur des membranes 3 KD, on concentre jusqu'à 100ml. Trois ultrafiltrations sont ainsi réalisées. A la dernière ultrafiltration, on concentre jusqu'à obtenir une dispersion concentrée de concentration 15,5% en oxyde de cérium et de lanthane. Le pH est de 5,5 et la conductivité de 0,24mS/cm. La concentration en ions nitrates de la dispersion colloïdale est inférieure à 80 ppm. Par cryométrie MET, on observe des particules nanométriques de taille d'environ 3 à 4 nm.

On obtient ainsi une dispersion colloïdale stable au moins 6 mois vis à vis de la décantation.

#### EXEMPLE 4

Cet exemple concerne une dispersion colloïdale aqueuse de particules nanométriques de cérium et d'aluminium à pH voisin de la neutralité.

On additionne sous agitation dans un bécher 585 g d'acétate de cérium à 49,3% en  $\text{CeO}_2$  (1,67 moles de Ce), 101 g d' $\text{AlCl}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ( $M_w = 241$  g/mole, 0,42 mole d'Al) et 103 g d'HCl 10 M, et on complète à 3000 ml par de l'eau déminéralisée. Le rapport molaire  $\text{H}^+ / (\text{Ce} + \text{Al})$  est de 0,5

La précipitation du solide est réalisée dans le montage en continu décrit à l'exemple 1.

Ainsi, 2440 ml de cette solution d'acétate de cérium-aluminium et 1580 ml d'ammoniaque 3 N ont été ajoutés en 244 mn.

Le pH du milieu réactionnel est de 8,5 pendant toute la durée de la réaction.

On détermine un rendement de précipitation de 64%

On obtient un précipité que l'on sépare par centrifugation.

Par calcination à 1000°C, le précipité est évalué à 8,1% en oxyde de cérium et d'aluminium.

Le précipité est dispersé par addition d'eau déminéralisé pour obtenir une dispersion à 0,25 M en Ce+Al. On met sous agitation 15 mn. On centrifuge de nouveau. Deux opérations successives sont ainsi réalisées. La teneur en cérium III de la



dispersion est de 60%. La dispersion est ensuite mise sous agitation sous atmosphère d'air, une nuit. A l'issue de ce traitement, la teneur en cérium III est de 31%.

100 ml de la dispersion à 0,25 M en Ce+Al sont dilués à 300 ml par de l'eau déminéralisée. Par ultrafiltration sur des membranes de 3 KD, on concentre jusqu'à 100  
5 ml. Trois ultrafiltrations sont ainsi réalisées. A la dernière ultrafiltration, on concentre jusqu'à obtenir une dispersion concentrée de concentration 10,6% en oxyde. Le pH de la dispersion est de 6.

On obtient ainsi une dispersion colloïdale stable au moins 6 mois vis à vis de la décantation.

**REVENDEICATIONS**

- 1- Dispersion colloïdale aqueuse d'un composé de cérium et d'au moins un autre  
5 élément M choisi parmi les terres rares autres que le cérium; le titane, le vanadium, le chrome, le manganèse, le fer, le cobalt, le nickel, le cuivre, le zinc, l'aluminium, le gallium et le zirconium, caractérisée en ce qu'elle présente une conductivité d'au plus 5mS/cm.
- 10 2- Dispersion selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle présente une concentration en oxyde de cérium et en au moins un autre élément précité d'au moins 50g/l, plus particulièrement d'au moins 80g/l.
- 15 3- Dispersion selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce qu'elle contient du cérium III.
- 4- Dispersion selon la revendication 3, caractérisée en ce qu'elle présente un taux de cérium III par rapport au cérium total d'au plus 50%, plus particulièrement d'au plus 35%.
- 20 5- Dispersion selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle présente une quantité d'élément M d'au plus 50%, exprimé par le rapport moles d'élément M/somme des moles d'élément M et de cérium.
- 25 6- Dispersion selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les particules colloïdales présentent une teneur en nitrate inférieure à 80ppm.
- 7- Dispersion selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle présente un pH compris entre 5 et 8.
- 30 8- Procédé de préparation d'une dispersion colloïdale selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on fait réagir avec une base un mélange d'au moins un sel de cérium avec au moins un sel d'un élément M précité et en présence d'un acide en quantité telle que le rapport atomique  $H^+/(Ce+M)$  soit supérieur à 0,1, de préférence 0,25; puis on redisperse dans l'eau le précipité issu de la réaction précédente.
- 35 9- Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'après la redispersion dans l'eau du précipité, on purifie par ultrafiltration la dispersion obtenue.

10- Procédé selon la revendication 8 ou 9, caractérisé en ce que le sel de cérium est un sel de cérium III, notamment un acétate ou un chlorure.

- 5 11- Procédé selon l'une des revendications 8 à 10, caractérisé en ce qu'on effectue la réaction en continu.

12- Procédé selon l'une des revendications 8 à 11, caractérisé en ce qu'après la redispersion dans l'eau du précipité, on fait subir un traitement oxydant à la dispersion.

10

13- Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce qu'on effectue le traitement oxydant soit par mise sous agitation sous air de la dispersion, soit par addition d'eau oxygénée.

- 15 14- Utilisation d'une dispersion du type selon l'une des revendications 1 à 7 ou du type obtenu par le procédé selon l'une des revendications 8 à 13, sur un substrat comme agent anticorrosion, dans une composition cosmétique, en catalyse notamment pour post combustion automobile, en lubrification ou dans les céramiques.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No

PCT/FR 01/00235

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C01B13/36 C01F17/00 C01G25/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C01B C01F C01G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, CHEM ABS Data, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4 231 893 A (WOODHEAD JAMES L) 4 November 1980 (1980-11-04) the whole document	8-14
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 090 (C-0691), 20 February 1990 (1990-02-20) & JP 01 301517 A (CATALYSTS & CHEM IND CO LTD), 5 December 1989 (1989-12-05) abstract	8-14
A	US 4 606 847 A (WOODHEAD JAMES L) 19 August 1986 (1986-08-19) the whole document	1-14
A	GB 1 603 794 A (ATOMIC ENERGY AUTHORITY UK) 25 November 1981 (1981-11-25) the whole document	8

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*8\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 June 2001

Date of mailing of the international search report

11/06/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

LIBBERECHT, E

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01/00235

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4231893 A	04-11-1980	GB 1603794 A	25-11-1981
		DE 2857146 T	04-12-1980
		FR 2416867 A	07-09-1979
		WO 7900248 A	17-05-1979
		IT 1160900 B	11-03-1987
		JP 54500021 T	06-09-1979
		NL 7810884 A	03-05-1979
		SE 422782 B	29-03-1982
		SE 7905691 A	28-06-1979
		CA 1118301 A	16-02-1982
		DE 2857147 T	26-03-1987
		FR 2416743 A	07-09-1979
		WO 7900247 A	17-05-1979
		GB 2023453 A,B	03-01-1980
		GB 2087632 A,B	26-05-1982
		GB 2087250 A,B	26-05-1982
		IT 1160899 B	11-03-1987
		JP 2004677 B	30-01-1990
		JP 54500020 T	06-09-1979
		NL 7810883 A	03-05-1979
		SE 431233 B	23-01-1984
		SE 8201621 A	15-03-1982
		US 4427721 A	24-01-1984
		US 4297246 A	27-10-1981
JP 01301517 A	05-12-1989	JP 1817284 C	18-01-1994
		JP 5029363 B	30-04-1993
US 4606847 A	19-08-1986	CA 1186195 A	30-04-1985
		DE 3271142 D	19-06-1986
		EP 0078098 A	04-05-1983
		GB 2102780 A,B	09-02-1983
		JP 1626853 C	28-11-1991
		JP 2049249 B	29-10-1990
		JP 58055334 A	01-04-1983
GB 1603794 A	25-11-1981	DE 2857146 T	04-12-1980
		FR 2416867 A	07-09-1979
		WO 7900248 A	17-05-1979
		IT 1160900 B	11-03-1987
		JP 54500021 T	06-09-1979
		NL 7810884 A	03-05-1979
		SE 422782 B	29-03-1982
		SE 7905691 A	28-06-1979
		US 4231893 A	04-11-1980

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Det. de internationale No

PCT/FR 01/00235

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 C01B13/36 C01F17/00 C01G25/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C01B C01F C01G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, PAJ, CHEM ABS Data, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	US 4 231 893 A (WOODHEAD JAMES L) 4 novembre 1980 (1980-11-04) le document en entier	8-14
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 090 (C-0691), 20 février 1990 (1990-02-20) & JP 01 301517 A (CATALYSTS & CHEM IND CO LTD), 5 décembre 1989 (1989-12-05) abrégé	8-14
A	US 4 606 847 A (WOODHEAD JAMES L) 19 août 1986 (1986-08-19) le document en entier	1-14
A	GB 1 603 794 A (ATOMIC ENERGY AUTHORITY UK) 25 novembre 1981 (1981-11-25) le document en entier	8

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"I" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

1 juin 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

11/06/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax. (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

LIBBERECHT, E

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Den. de internationale No

PCT/FR 01/00235

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4231893 A	04-11-1980	GB 1603794 A	25-11-1981
		DE 2857146 T	04-12-1980
		FR 2416867 A	07-09-1979
		WO 7900248 A	17-05-1979
		IT 1160900 B	11-03-1987
		JP 54500021 T	06-09-1979
		NL 7810884 A	03-05-1979
		SE 422782 B	29-03-1982
		SE 7905691 A	28-06-1979
		CA 1118301 A	16-02-1982
		DE 2857147 T	26-03-1987
		FR 2416743 A	07-09-1979
		WO 7900247 A	17-05-1979
		GB 2023453 A,B	03-01-1980
		GB 2087632 A,B	26-05-1982
		GB 2087250 A,B	26-05-1982
		IT 1160899 B	11-03-1987
		JP 2004677 B	30-01-1990
		JP 54500020 T	06-09-1979
		NL 7810883 A	03-05-1979
		SE 431233 B	23-01-1984
		SE 8201621 A	15-03-1982
		US 4427721 A	24-01-1984
		US 4297246 A	27-10-1981
JP 01301517 A	05-12-1989	JP 1817284 C	18-01-1994
		JP 5029363 B	30-04-1993
US 4606847 A	19-08-1986	CA 1186195 A	30-04-1985
		DE 3271142 D	19-06-1986
		EP 0078098 A	04-05-1983
		GB 2102780 A,B	09-02-1983
		JP 1626853 C	28-11-1991
		JP 2049249 B	29-10-1990
		JP 58055334 A	01-04-1983
GB 1603794 A	25-11-1981	DE 2857146 T	04-12-1980
		FR 2416867 A	07-09-1979
		WO 7900248 A	17-05-1979
		IT 1160900 B	11-03-1987
		JP 54500021 T	06-09-1979
		NL 7810884 A	03-05-1979
		SE 422782 B	29-03-1982
		SE 7905691 A	28-06-1979
		US 4231893 A	04-11-1980